PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-106448

(43) Date of publication of application: 20.04.1999

(51)Int.Cl.

C08F290/00 CO3C 25/02 CO9D 4/00 C09D175/04 G02B 6/44

(21)Application number : 09-274475

(71)Applicant:

JSR CORP

DSM NV

(22) Date of filing:

07.10.1997

(72)Inventor:

TAKASE HIDEAKI

KOMIYA TAKESHI **UKAJI TAKASHI**

(54) LIQUID CURING RESIN COMPOSITION AND ITS CURED PRODUCT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid curing resin composition having good liquid storage stability and capable of providing a cured product having excellent surface- sticking property regardless of having low Young's modulus and effective in coating in which low Young's modulus is required.

SOLUTION: This liquid curing resin composition comprises (1) 30-80 pts.wt. urethane (meth)acrylate obtained by reacting (A) a polyol compound with (B) a polyisocyanate compound and (C) a hydroxyl group-containing (meth)acrylate compound, (2) 0.01-10 pts.wt. polydimethylsiloxane compound containing urethane bond and (meth)acryloyl group in one molecule and (3) 10-70 pts.wt. polymerizable diluent containing a polymerizable monofunctional vinyl monomer copolymerizable with the components (1) and (2) [with the proviso that total amount of the components (1), (2) and (3) is 100 pts.wt.].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-106448

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	FI
C08F 290/00		C 0 8 F 290/00
C 0 3 C 25/02		C O 3 C 25/02 B
C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00
175/04		175/04
G 0 2 B 6/44	3 0 1	G02B 6/44 301A
		審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 11 頁)
(21)出願番号	特顧平9-274475	(71)出題人 000004178
		ジェイエスアール株式会社
(22)出顧日	平成9年(1997)10月7日	東京都中央区築地2丁目11番24号
		(71)出廣人 592222639
		デー エス エム エヌ ヴェー
		DSM N. V.
		オランダ 6411 テーイー ヘールレン
		ヘット オーパールーン 1
		(72)発明者 高瀬 英明
		東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
		成ゴム株式会社内
		(74)代理人 弁理士 大島 正孝
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物およびその硬化物

(57)【要約】

【課題】 液保存安定製が良好で、かつ硬化物が低いヤング率を有するにも関わらず、表面貼り付き性に優れており、低いヤング率が求められる被覆に有効である液状硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (1)(A)ポリオール化合物、(B)ポリイソシアネート化合物および(C)水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート 30~80重量部、(2)1分子中にウレタン結合および(メタ)アクリロイル基を含有するポリジメチルシロキサン化合物 0.01~10重量部および(3)、成分(1)および(2)と共重合可能な重合性単常能ビニルモノマーを含む重合性希釈剤 10~70重量部 [ただし、成分(1)、成分(2)および成分(3)の合計を100重量部とする]、を含有する液状硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)(A)ポリオール化合物、(B)ポリイソシアネート化合物および(C)水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート 30~80重量部、(2)1分子中にウレタン結合および(メタ)アクリロイル基を含有するポリジメチルシロキサン化合物 0.01~10重量部、および(3)成分(1)および成分(2)と共重合可能な重合性単官能ビニルモノマーを含む重合性希釈剤 10~70重量部[ただし、成分(1)、成分(2)および成分(3)の合計を100重量部とする]、を含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 重合性希釈剤(3)が、上記重合性単官能ビニルモノマーとともに、成分(1)および(2)と共重合可能な重合性多官能ビニルモノマーを、これらの重合性単官能ビニルモノマーと重合性多官能ビニルモノマーの合計重量に基づいて40重量%以下で含有する請求項1記載の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 放射線および/または熱で硬化して得られる硬化物の23℃におけるヤング率が10kg/mm²以下である請求項1記載の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 放射線および/または熱で硬化して得られる硬化物フィルム2枚を硬化表面同士で互いに重ね合わせたとき、合わせ面のTピール強度が50g/cm以下である請求項1または2記載の液状硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載の液状硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、液状保存安定性に優れ且つ低い貼り付き性と低いヤング率を有する硬化物を提供する液状硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、光ファイバ用被覆材として好適な液状硬化性樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】光ファイバの製造においては、ガラスファイバを熱溶融紡糸した直後に、保護補強を目的として樹脂被覆が施される。この樹脂被覆としては、一般的に 40 ガラスファイバの表面にまず柔軟な第一次の被覆層を設けるこの外側により剛性の高い第二次の被覆層を設ける二層被覆構造が知られている。また、これら樹脂被覆の施された光ファイバを実用に供するため、平面上に数本、例えば4本または8本並べ、結束材料で固めて断面が長方形のテープ状構造にした、いわゆる光ファイバテープ芯線を作ることが知られている。そして、上記第一次の被覆層を形成するための樹脂組成物をソフト材、第二次の被覆層を形成するための樹脂組成物をハード材、光ファイバ素線を束ねてテープ芯線を作るための結束材 50

料をテープ材と称している。また、テープ芯線をさらに 結束させて、多芯テープ化する構造も知られており、こ のための結束材料をバンドリング材と称している。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】樹脂被覆を施した光ファイバは、巻き取って取り扱われる。この時、光ファイバはファイバ同士であるいは製造ライン上のプーリーなどの巻き取り部に貼り付いたりせずに巻き取りあるいは巻き戻しがスムーズにできることが必要である。樹脂被覆は、樹脂被覆の部位により、必要とする物性が異なるが、本発明の目的はその硬化物が低ヤング率で且つ低貼り付き性である液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0005】本発明の他の目的は、本発明の液状硬化性 樹脂組成物の硬化物を提供することにある。本発明のさ らに他の目的および利点は、以下の説明から明らかにな ろう。

30 [0006]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、(1)(A)ポリオール化合物、(B)ポリイソシアネート化合物および(C)水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート 30~80重量部、(2)1分子中にウレタン結合および(メタ)アクリロイル基を含有するポリジメチルシロキサン化合物 0.01~10重量部および(3)、成分

(1)および(2)と共重合可能な重合性単官能ビニルモノマーを含む重合性希釈剤 10~70重量部 [ただし、成分(1)、成分(2)および成分(3)の合計を100重量部とする]、を含有することを特徴とする液状硬化性樹脂組成物によって達成される。

【0007】上記組成物は、好ましくは、放射線および /または熱で硬化して得られた硬化物の23℃における ヤング率が10kg/mm²以下であることによって特 徴づけられ、また別に、硬化物フィルム2枚の硬化表面 同士を貼り合わせたもののTピール強度が50g/cm 以下であることによって特徴づけることができる。さら 50 に、本発明の上記目的および利点は、第2に、本発明の 3

液状硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物によって達 成される。

[0008]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明 する。本発明の成分(1)として用いられるウレタン (メタ)アクリレートは、(A)ポリオール化合物、 (B)ポリイソシアネート化合物および(C)水酸基含 有(メタ)アクリレート化合物を反応させることにより 製造される。この反応としては、例えばポリオール、ポ リイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレー トを一括に仕込んで反応させる方法;ポリオールおよび ポリイソシアネートを反応させ、次いで水酸基含有(メ タ)アクリレートを反応させる方法、ポリイソシアネー トおよび水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させ、 次いでポリオールを反応させる方法、ポリイソシアネー トおよび水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させ、 次いでポリオールを反応させ、最後にまた水酸基含有 (メタ)アクリレートを反応させる方法が挙げられる。 【0009】ここで(A)成分のポリオールとしては、 例えばポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、 ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオー ル等が用いられる。これらのポリオールは、2種以上を 併用することもできる。これらのポリオールにおける構 造単位の結合様式は特に限定されず、ランダム結合、ブ

ロック結合、グラフト結合のいずれであってもよい。

【0010】ポリエーテルジオールとしては、例えばポ リエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポ リテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリ コール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチ レングリコールあるいは2種以上のイオン重合性環状化 30 合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオール 等が挙げられる。上記イオン重合性環状化合物として は、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブ テンー1ーオキシド、イソブテンオキシド、3,3ービ スクロロメチルオキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3ーメチルテトラヒドロフ ラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シ クロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロル ヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジ ルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエ *40* ンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、ビニルオキ セタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキ センオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグ リシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環 状エーテル類が挙げられる。上記2種以上のイオン重合 性環状化合物の具体的な組み合わせとしては、例えばテ トラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロ フランと2ーメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロ フランと3-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロ フランとエチレンオキシド、プテンー1ーオキシドとエ

チレンオキシドの如き二元共重合体あるいはテトラヒドロフランとプテンー1ーオキシドとエチレンオキシド、テトラヒドロフランとプテンー1ーオキシドとエチレンオキシドの如き三元共重合体等を挙げることができる。また、上記イオン重合性環状化合物とエチレンイミンなどの環状イミン類、 β -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン酸類、あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルジオールを使用することもできる。これらのイオン重合性環状化合物の開環共重合体はランダムに結合していてもよいし、ブロック状の結合をしていてもよい。

【0011】上記ポリエーテルジオールのうち市販品としては、例えばPTMG1000、PTMG2000(以上、三菱化学(株)製)、PPG1000、EXCENOL2020、1020(以上、旭オーリン(株)製)、PEG1000、ユニセーフDC1100、DC1800(以上、日本油脂(株)製)、PTG1000、PTG2000、PTG2000、PTGL1000、PTGL2000(以上、保土ケ谷化学工業(株)製)、Z-3001-4、Z-3001-5、PBG2000A、PBG2000B(以上、第一工業製薬(株)製)等が挙げられる。

【0012】ポリエステルジオールとしては、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルジオール等が挙げられる。多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6ーへキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4ーシクロへキサンジメタノール、3ーメチルー1,5ーペンタンジオール、1,9ーノナンジオール、2ーメチルー1,8ーオクタンジオール等が挙げられる。多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマール酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【0013】上記ポリエステルジオールのうち市販品としては、例えばクラポールP-2010、P-1010、L-2010、L-1010、A-2010、A-401010、F-2020、F-1010、PMIPA-2000、PKA-A、PNOA-2010、PNOA-1010(以上、(株)クラレ製)等が挙げられる。【0014】また、ポリカーボネートジオールとしては、例えばポリテトラヒドロフランのポリカーボネート、ポリ(ヘキサンジオールカーボネート)、ポリ(フナンジオールカーボネート)、ポリ(コーメチルー1、5ーペンタメチレンカーボネート)等が挙げられる。【0015】上記ポリカーボネートジオールのうち市版品としては、例えばDN-980、DN-981、DN-982、DN-983(以上、日本ポリウレタン

(株) 製)、PMC-2000、PMC-1000、P NOC-2000、PNOC-1000(以上、(株) クラレ製)、プラクセルCD220、CD210、CD 220PL、CD210PL、CD220HL、CD2 10 H L (以上、ダイセル化学工業(株)製)、P C -8000 (米国PPG社製)、PC-THF-CD (B ASF製)等が挙げられる。

【0016】さらにポリカプロラクトンジオールとして は、例えば ε ーカプロラクトンとジオールとを反応させ て得られるポリカプロラクトンジオール等が挙げられ る。上記ジオールとしては、例えばエチレングリコー ル、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、 ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコー ル、ポリテトラメチレングリコール、1,2ーポリプチ レングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペン チルグリコール、1,4ーシクロヘキサンジメタノー ル、1,4ープタンジオール等が挙げられる。

【0017】上記ポリカプロラクトンジオールのうち市 販品としては、例えばプラクセル240、230、23 OST, 220, 220ST, 220NP1, 212, 210, 220N, 210N, L230AL, L220 AL、L220PL、L220PM、L212AL(以 上、ダイセル化学工業(株)製)等が挙げられる。

(A)成分としての上記以外のポリオールとしては、例 えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4ープタンジオール、1,5ーペンタンジオール、1,6 ーヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4 ーシクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノール A、水添ピスフェノールF、ジシクロペンタジエンのジ メチロール化合物、トリシクロデカンジメタノール、ペ 30 ンタシクロペンタデカンジメタノール、βーメチルーδ ーバレロラクトンの開環重合物、ヒドロキシ末端ポリブ タジエン、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、ひまし 油変性ジオール、ポリジメチルシロキサンの末端ジオー ル化合物、ポリジメチルシロキサンカルビトール変性ジ オール等が挙げられる。

【0018】また、上記の如きポリオールとともに、ジ アミンを併用することも可能である。このようなジアミ ンとしては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミ ン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェニレンジアミ ン、4,4'ージアミノジフェニルメタン等のジアミン やヘテロ原子を含むジアミン、ポリエーテルジアミン等 が挙げられる。

【0019】ポリオールの好ましい分子量は、ポリスチ レン換算数平均分子量で通常50~15,000であ り、特に好ましくは1000~8,000である。ま た、(B)成分のポリイソシアネート化合物としては、 例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリ レンジイソシアネート、1,3ーキシリレンジイソシア ネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5- 50 るようにするのが好ましい。上記3成分の反応において

ナフタレンジイソシアネート、mーフェニレンジイソシ アネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3' ージメチルー4,4'ージフェニルメタンジイソシアネ ート、4,4'ージフェニルメタンジイソシアネート、 3,3'ージメチルフェニレンジイソシアネート、4, 4'ービフェニレンジイソシアネート、1,6ーヘキサ ンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、 メチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート)、 2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネー 10 ト、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6 ーイソプロピルー1,3ーフェニルジイソシアネート、 4 ージフェニルプロパンジイソシアネート、水添ジフェ ニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシ アネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、 リジンイソシアネート等が挙げられる。これらのポリイ ソシアネート化合物は一種でも二種以上を併用してもよ い。

【0020】さらに、(C)成分の水酸基含有(メタ) アクリレートとしては、例えば2ーヒドロキシエチル (メタ)アクリレート、2 ーヒドロキシプロピル(メ タ)アクリレート、2ーヒドロキシブチル(メタ)アク リレート、2ーヒドロキシー3ーフェニルオキシプロピ ル(メタ)アクリレート、1,4ープタンジオールモノ **(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メ** タ) アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシク ロヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジ オールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコ ールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパ ンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メ タ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メ タ)アクリレート、下記式(1)または(2) $H_2 C=C(R^1) COOCH_2 CH_2 (OCOCH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2)_n OH \cdots (1)$ H_2 C=C (R¹) C00CH₂ CH (0H) CH₂ 0C₆ H₅ ··· (2)

(式中、R'は水素原子またはメチル基を示し、nは1 ~15の数を示す)で表される(メタ)アクリレート等 が挙げられる。また、アルキルグリシジルエーテル、ア リルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレ ート等のグリシジル基含有化合物と、(メタ)アクリル 酸との付加反応により得られる化合物も同様に使用する ことができる。これら水酸基含有(メタ)アクリレート は1種または2種以上を併用してもよい。

【0021】ウレタン(メタ)アクリレート(1)を製 造するに際して、ポリオール(A)、ポリイソシアネー ト化合物(B)および水酸基含有(メタ)アクリレート (C)のそれぞれの使用割合は、ポリオールに含まれる 水酸基1当量に対してポリイソシアネート化合物に含ま れるイソシアネート基が1.1~3当量、水酸基含有 (メタ)アクリレートの水酸基が 0.1~1.5 当量とな は、通常、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジラウリル酸ジーn-ブチル錫、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン-2-メチルトリエチレンアミン等のウレタン化触媒が反応試剤の総量に対して $0.01\sim1$ 重量%の量で用いられる。なお、反応温度は通常、 $10\sim90$ ℃、特に $30\sim80$ ℃で行うのが好ましい。

【0022】本発明で用いられるウレタン(メタ)アクリレート(1)の好ましい数平均分子量は100から20,000であり、特に500~15,000であることが好ましい。ウレタン(メタ)アクリレートの数平均分子量が100未満であると、得られる硬化物のヤング率が増加する傾向にあり、逆に数平均分子量が20,000を越えると組成物の粘度が高くなり取り扱いにくくなり易い。

【0023】このようにして得られるウレタン(メタ)アクリレートの本発明組成物における配合割合は、成分(1)、(2)および(3)の合計重量を基準にして30~80重量%である。光ファイバに被覆する際の塗工性、硬化後の被覆材料の柔軟性、長期信頼性をより高い 20水準に維持するためには40~70重量%とするのがより好ましい。(1)成分の配合割合が30重量%未満であると、得られる組成物の靭性が減少し、逆に80重量%を超えると組成物の粘度が上昇し、取り扱い性が悪くなる。

【0024】本発明において成分(2)として用いられる、1分子中にウレタン結合および(メタ)アクリロイル基を含有するポリジメチルシロキサン化合物は、ポリイソシアネート化合物と、後述する少なくとも1つの末端に水酸基を有する反応性シリコーン化合物および水酸 30基含有(メタ)アクリレートとを反応させることにより製造される。

【0025】ここで用いられるポリイソシアネート化合物および水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、成分(1)に関して前述の化合物を使用することができる。本発明で用いられるポリジメチルシロキサン化合物を形成するためのポリジメチルシロキサン構造は、少なくとも1つの末端に水酸基を有し、かつ少なくとも1つの末端に非反応性の有機基を有するシリコーン化合物を用いて導入される。

【0026】かかるシリコーン化合物としては、一方の末端に、例えば3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル基、3-(2',3'-ヒドロキシプロピルオキシ)プロピル基、3-(2'-エチル-2'-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシ)プロピル基および3-(2'-ヒドロキシー3'-イソプロピルアミノ)プロピル基等の有機基を有し、他方の末端にトリメチルシリルオキシ基等の非反応性の有機基を有するポリジメチルシロキサンの如き、片末端に水酸基を有するシリコーン化合物が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を50

組み合わせて用いられる。

【0027】上記の如き片末端に水酸基を有するシリコーン化合物の市販品としては、例えばサイラプレーンFM-0411、FM-0421、FM-0425、FM-D411、FM-D421、FM-D425(以上、チッソ(株)製)、TSL9105(東芝シリコーン(株)製)、信越シリコーンX-22-170A、X-22-170B、X-22-170D、X-22-176B、X-22-176D、X-22-176DX、X-22-178A、X-22-178B(以上、信越化学工業(株)製)を挙げられる。

【0028】上記ポリジメチルシロキサン化合物を得るための反応としては、例えば水酸基を有するシリコーン化合物、ポリイソシアネート化合物および水酸基合有 (メタ) アクリレートを一括に仕込んで反応させる方法:上記シリコーン化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させ、次いで水酸基合有 (メタ) アクリレートを反応させる方法:ポリイソシアネート化合物および水酸基合有 (メタ) アクリレートを反応させ、次いで上記シリコーン化合物を反応させる方法等が挙げられる。水酸基を有するシリコーン化合物および水酸基合有 (メタ) アクリレートの水酸基の合計当量とポリイソシアネートのイソシアネート当量がほぼ一致するように反応させることが好ましい。

【0029】また、上記反応の出発物質にポリオールを加えることにより、ポリジメチルシロキサン構造と(メタ)アクリロイル基の間にポリウレタンポリオール等の構造を導入することができる。ここで用いられるポリオールとしては、成分(1)について前述の化合物を挙げることができる。これらのポリオールは2種以上を併用することもできる。

【0030】ポリオール構造を含むポリジメチルシロキ サン化合物を得るための方法としては、例えば水酸基を 有するシリコーン化合物、ポリオール、ポリイソシアネ ート化合物および水酸基含有(メタ)アクリレートを一 括で反応させる方法;ポリオールおよびポリイソシアネ 一ト化合物を反応させ、次いで上記シリコーン化合物お よび水酸基含有 (メタ) アクリレートを反応させる方 法:上記シリコーン化合物、ポリイソシアネート化合物 および水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させ、次 いでポリオールを反応させる方法;ポリイソシアネート 化合物および上記シリコーン化合物を反応させ、次いで ポリオールを反応させ、最後に水酸基含有(メタ)アク リレートを反応させる方法:ポリイソシアネートおよび 水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させ、次いでポ リオールを反応させ、最後に上記シリコーン化合物を反 応させる方法等が挙げられる。

【0031】本発明で用いられるポリジメチルシロキサン化合物中の(メタ)アクリロイル基は、上記のとおり、ポリジメチルシロキサン構造の片末端のみに導入さ

れる。ポリジメチルシロキサン構造の複数の末端に(メ タ) アクリロイル基を導入すると、低い貼り付き性が得 られない。本発明で用いられるポリジメチルシロキサン 化合物(2)のポリスチレン換算数平均分子量は、80 0~15,000であることが好ましく、特に1,000 ~7,000の範囲が好ましい。数平均分子量が800 未満であると、これを含有する組成物の硬化物の表面同 士の貼り付き性が良好でない場合があり、数平均分子量 が15,000を越えると、それを含有する組成物は液 状保存安定性に劣る場合がある。

【0032】また、本発明で用いられるポリジメチルシ ロキサン化合物は、液状硬化性樹脂組成物中に成分 (1)、(2)および(3)の合計重量を基準にして 0.01~10重量%で含まれる。特に0.05~5重量 %の範囲が好ましい。ポリジメチルシロキサン化合物の 含有量が0.01重量%未満であると硬化物の貼り付き 性が良好でない場合があり、添加量が10重量%を越え ると液保存安定性に劣る場合がある。

【0033】本発明の成分(3)は、成分(1)、

(2)と共重合可能な成分(1)、(2)以外の、分子 中に1つの重合性ビニル基を有する重合性単官能ビニル モノマーまたはそれと分子中に複数の重合性ビニル基を 有する重合性多官能ビニルモノマーとの組み合わせから 選ばれる重合性希釈剤である。

【0034】本発明の成分(3)の重合性希釈剤のう ち、重合性単官能ビニルモノマーとしては、例えばNー ビニルピロリドン、Nービニルカプロラクタム、ビニル イミダゾール、ビニルピリジン等のビニルモノマー;イ・ ソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)ア クリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレー ト、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシク ロペンテニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル (メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレー ト、4ーブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、 アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メ タ)アクリレート、2ーヒドロキシプロピル(メタ)ア クリレート、2ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレー ト、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アク リレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピ ル(メタ)アクリレート、プチル(メタ)アクリレー 40 (式中、R²は前記と同じ意味を有し、R⁵は炭素数2~ ト、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ) アクリレート、モーブチル(メタ)アクリレート、ペン チル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリ レート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メ タ) アクリレート、オクチル(メタ) アクリレート、イ

ソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、 デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アク リレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレー ト、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル (メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メ タ)アクリレート、プトキシエチル(メタ)アクリレー ト、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレー ト、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル

10

(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリ レート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アク リレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ) アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イ ソプトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,Nージ メチル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリ レート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 7-アミノー3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリ レート、N,Nージエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、 ヒドロキシブチルビルエーテル、ラウリルビニルエーテ ル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニル

$CH_2 = C(R^2) - COO(R^3 O)_m - R^4 \cdots (3)$

エーテルおよび下記式(3)~(5)

(式中、R²は水素原子またはメチル基を示し、R³は炭 **30 素数2~6、好ましくは2~4のアルキレン基を示し、** R⁴は水素原子または炭素数1~12あるいは芳香環を 有する有機基を示し、mは0~12、好ましくは1~8 の数を示す)

[0035]

【化1】

$$CH_2 = C - C \longrightarrow COR^5C \longrightarrow COR^$$

8、好ましくは2~5のアルキレン基を示し、pは1~ 8、好ましくは1~4の数を示す)

[0036]

【化2】

$$CH_{2} = C - CO - (R^{5}CO)_{p} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3} - CH_{2} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{4} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{4} - CH_{5} - CH_$$

(式中、R²、R⁵およびpは前記と同じ意味を有し、R 6は水素原子またはメチル基を示す)で表されるアクリ レートモノマー等が挙げられる。

【0037】重合性単官能ビニルモノマーの市販品とし ては、例えばアロニックス MIO2、MIIO、MI 11、M113、M117(以上、東亜合成(株) 製)、LA、IBXA、ビスコート #190、#19 2、#2000(以上、大阪有機化学工業(株)製)、 ライトアクリレート EC-A、PO-A、NP-4E A、NP-8EA、M-600A、HOA-MPL(以 上、共栄社化学(株)製)、KAYARAD TC11 0 S、R 6 2 9、R 6 4 4 (以上、日本化薬(株)製) 等が挙げられる。

【0038】また、重合性多官能ビニルモノマーとして 20 は、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリ レート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレー ト、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テト ラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエ チレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4ープ タンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサ ンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリ コールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパ ントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2 ーヒドキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アク 30 リレート、トリス(2ーヒドロキシエチル)イソシアヌ レートジ(メタ)アクリレート、ビス(ヒドロキシメチ ル)トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフ ェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキ サイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレー ト、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたは プロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メ タ)アクリレート、ビスフェノール A のジグリシジルエ ーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ (メタ) アクリレート、ポリオキシアルキレン化ビスフ 40 ェノールAのジアクリレート、トリエチレングリコール ジビニルエーテル等のアクリレート化合物が挙げられ る。

【0039】重合性多官能ビニルモノマーの市販品とし ては、例えばユピマーUV SAIOO2、SA2OO 7 (以上、三菱化学(株)製)、ビスコート #19 5、#230、#215、#260、#335HP、# 295、#300、#700(大阪有機化学工業(株) 製)、ライトアクリレート 4 E G ー A 、9 E G ー A 、 NP-A, DCP-A, BP-4EA, BP-4PA,

PE-3A、PE-4A、DPE-6A(以上、共栄社 化学(株)製)、KAYARAD R-604、DPC A-20, -30, -60, -120, HX-620, 10 D-310、D-330(以上、日本化薬(株)製)、 アロニックス M-208、M-210、M-215、 M-220, M-240, M-305, M-309, M -315、M-325 (以上、東亜合成(株)製)等が 挙げられる。

【0040】これらの重合性希釈剤は、全樹脂組成物中 に10~70重量%、特に15~50重量%配合するの が好ましい。70重量%を超えると十分な靭性を硬化物 に付与することができない場合があるので好ましくな い。重合性希釈剤中の重合性単官能ビニルモノマーと重 合性多官能ビニルモノマーとは、60~100/40~ 0の重量比、好ましくは65~100/35~0の重量 比である。重合性単官能ビニルモノマーの割合が60重 量%未満であると、ヤング率が高くなり、本発明の硬化 物が必要とする性質が得られないことがある。

【0041】本発明の液状硬化性樹脂組成物は、熱およ び/または放射線によって硬化される。ここで放射線と は、赤外線、可視光線、紫外線、Χ線、電子線、α線、 β線、γ線等をいう。本発明の液状硬化性樹脂組成物に は、重合開始剤を加えて用いることができる。この重合 開始剤としては、熱重合開始剤または光重合開始剤を用 いることができる。

【0042】そして、本発明の液状硬化性樹脂組成物を 熱硬化させる場合には、通常、過酸化物、アゾ化合物等 の熱重合開始剤が用いられる。具体的には、例えばベン ゾイルパーオキサイド、モーブチルーオキシベンゾエー ト、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

【0043】また、本発明の液状硬化性樹脂組成物を放 射線によって硬化させる場合には、光重合開始剤を用 い、必要に応じて、さらに光増感剤を添加する。ここ で、光重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシク ロヘキシルフェニルケトン、2,2ージメトキシー2ー フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、 ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリ フェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェ ノン、4ークロロベンゾフェノン、4,4'ージメトキ シベンゾフェノン、4,4'ージアミノベンゾフェノ ン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベ ンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシー 50 2ーメチルプロパンー1ーオン、2ーヒドロキシー2ー

14

メチルー1ーフェニルプロパンー1ーオン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2ーイソプロピルチオキサントン、2ーメチルー1ー [4ー(メチルチオ)フェニル]ー2ーモルホリノープロパンー1ーオン、2,4,6ートリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ピスー(2,6ージメトキシベンゾイル)ー2,4,4ートリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が挙げられる。光重合開始剤の市販品としては、例えばIRGACURE184、369、651、500、907、CGI1700、CGI1750、CGI11850、CG24ー61(以上、チバガイギー製)、LucirinLR8728(BASF製)、Darocurl116、1173(以上、メルク製)、ユベクリルP36(UCB製)等が挙げられる。

【0044】また、光増感剤としては、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、Nーメチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4ージメチルアミノ安息香酸、4ージメチルアミノ安息香酸メチル、4ージメチルアミノ安息香酸エチル、4ージメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられ、市販品としては、例えばユベクリルP102、103、104、105(以上、UCB製)等が挙げられる。本発明の液状硬化性樹脂組成物を熱および放射線を併用して硬化させる場合には、前記熱重合開始剤と光重合開始剤を併用することもできる。重合開始剤は、全組成中に成分(1)、(2)および(3)の合計重量を基準にして0.1~10重量%、特に0.5~7重量%配合するのが好ましい。

【0045】本発明の液状硬化性樹脂組成物には、前記の成分以外に、必要に応じて本発明の液状硬化性樹脂組 30 成物の特性を損なわない範囲で硬化性の他のオリゴマーまたはポリマーを配合することができる。前述の硬化性の他のオリゴマーまたはポリマーとしては、例えばポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリアミド(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するシロキサンポリマー、グリシジルメタアクリレートとそのほかの重合性モノマーとの共重合体と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる反応性ポリマー等が挙げられる。

【0046】また、本発明の液状硬化性樹脂組成物には、光ファイバーの伝送損失の原因となる水素ガスの発生を抑えるためにアミンを併用することが可能である。このようなアミンとしては、例えばジアリルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルへキシルアミン等が挙げられる。

【0047】また、上記成分以外に各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、満れ性改良剤等を必要に応じて 50

配合することができる。ここで、酸化防止剤としては、 例えば1rganox1010、1035、1076、 1222 (以上、チバガイギー製)、Antigene P、3C、FR、GA-80(住友化学工業(株) 製)等が挙げられ:紫外線吸収剤としては、例えばTi nuvin P, 234, 320, 326, 327, 3 28、329、213 (以上、チバガイギー製)、Se esorb102, 103, 110, 501, 202, 712、704(以上、シプロ化成(株)製)等が挙げ られ;光安定剤としては、例えばTinuvin 29 2、144、622LD(以上、チバガイギー製)、サ ノールLS770(三共(株)製)、Sumisorb TM-061(住友化学工業(株)製)等が挙げら れ、シランカップリング剤としては、例えば γ ーアミノ プロピルトリエトキシシラン、yーメルカプトプロピル トリメトキシシラン、yーメタアクリロキシプロピルト リメトキシシラン、市販品として、SH6062、60 30 (以上、東レ・ダウ コーニング・シリコーン (株)製)、KBE903、603、403(以上、信 越化学工業(株)製)等が挙げられ、塗面改良剤として は、例えばジメチルシロキサンポリエーテル等のシリコ ーン添加剤が挙げられ、市販品としてはDC-57、D C-190(以上、ダウコーニング製)、SH-28P A, SH-29PA, SH-30PA, SH-190 (以上、東レ・ダウ コーニング・シリコーン(株) 製)、KF351、KF352、KF353、KF35 4 (以上、信越化学工業(株)製)、L-700、L-7002、L-7500、FK-024-90(以上、

【0048】本発明の液状硬化性樹脂組成物の粘度は、 通常200~20,000cp/25℃、特に2,000 ~15,000cp/25℃が好ましい。本発明の液状 硬化性樹脂組成物を放射線、あるいは熱で硬化して得られた硬化物の23℃におけるヤング率は10kg/mm²以下であるのが好ましい。5kg/mm²以下がさらに 好ましく、3kg/mm²以下であることが特に好まし

日本ユニカー(株)製)等が挙げられる。

【0049】また、硬化させた硬化物フィルム2枚を貼り合わせたもののTピール強度は、50g/cmであることが好ましい。Tピール強度が50g/cmより高いと、ファイバを製造した際、硬化物同士、あるいは装置の巻き取り部等と貼り付き、スムーズにファイバを製造することができない。以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において部と記述してあるのは重量%を意味する。

【0050】(1)成分のウレタン(メタ)アクリレートの合成例1

撹拌機を備えた反応容器にトリレンジイソシアネート13.5重量%、ジラウリル酸ジーローブチル錫0.08重

15

量%、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.02 重量%を仕込み、 $5\sim10$ ℃に冷却した。撹拌しながら温度が10 ℃以下に保たれるように2-ヒ ドロキシエチルアクリレート9.0 重量%を滴下した。滴下終了後、30 ℃で1時間反応させた。次に、数平均分子量2,000のポリテトラメチレングリコール7.5 重量%を加え、 $50\sim70$ ℃で2時間反応を続け、残留イソシアネートが0.1 重量%以下になった時を反応終了とした。この手法により得られたウレタンアクリレートをU A -1 とした。

【0051】(1)成分のウレタン(メタ)アクリレートの合成例2

【0052】(2)成分のポリジメチルシロキサン化合物の合成例1

撹拌機を備えた反応容器に、トリレンジイソシアネート 12.0重量%、水酸基当量1,200のα-[3-(2'ーヒドロキシエトキシ)プロピル]、ωートリメ チルシリルオキシポリジメチルシロキサン79.9重量 %、および2,6-ジーt-ブチルーp-クレゾール0. 02部を仕込み、5~10℃に冷却した。撹拌しながら 温度が10℃以下になったらジラウリル酸ジーnーブチ ル錫0.08部を添加し、液温度を20~30℃で制御 しながら1時間撹拌した後、40~50℃で2時間撹拌 した。次に、2ーヒドロキシエチルアクリレート8.0 重量%を加え、50~70℃で3時間反応を続け、残留 イソシアネートが 0.1 重量%以下になった時を反応終 了とした。得られたポリジメチルシロキサン化合物の数 平均分子量(東ソー製 HLS-8020を用い、ゲル 40 パーミッションクロマトグラフィーにより、ポリスチレ ン換算数平均分子量を測定。以下は同じ。)は、180 0であった。この手法により得られたポリジメチルシロ キサン化合物の樹脂液をSA-1とした。

【 0 0 5 3 】 (2) 成分のポリジメチルシロキサン化合物の合成例 2

よび2,6ージー t ープチルー p ークレゾール0.02部を仕込み、 $5\sim10$ ℃に冷却した。撹拌しながら温度が10 ℃以下になったらジラウリル酸ジーn ープチル錫 0.08 部を添加し、液温度を $20\sim30$ ℃で制御しながら1時間撹拌した後、 $40\sim50$ ℃で2時間撹拌した。次に、2- ヒドロキシエチルアクリレート4.2 重量%を加え、 $50\sim70$ ℃で3時間反応を続け、残留イソシアネートが0.1 重量%以下になった時を反応終了

16

とした。得られたポリジメチルシロキサン化合物の数平 10 均分子量は、5200であった。この手法により得られ たポリジメチルシロキサン化合物の樹脂液をSA-2と した。

【0054】実施例1~5、比較例1~4 表1に示す組成の各成分を撹拌機を備えた反応容器に仕 込み、温度50~70℃に制御しながら3時間撹拌し、 液状硬化性樹脂組成物を得た。

【0055】試験例

上記の例で示した液状硬化性樹脂組成物を以下のような 方法で硬化させ、試験片を作製し、下記の如く評価を行 20 った。この結果を表1に示した。

【0056】1.ヤング率の測定

250ミクロン厚用のアプリケーターバーを用いてガラス板上に液状硬化性樹脂組成物を塗布した。これを空気下で1J/cm²のエネルギーの紫外線を照射した。この硬化物を室温23℃、相対湿度50%雰囲気下で12時間以上状態調節した後、試験片を作製した。JIS K7113に準拠し、23℃におけるヤング率を測定した。ただし、引張り速度は1mm/minであり、2.5%歪みでの引張り応力よりヤング率を算出した。

【0057】2.表面貼り付き性(Tピール強度)の測定

150ミクロン厚用のアプリケーターバーを用いてガラス板上に液状硬化性樹脂組成物を塗布した。これを空気下で0.5 J/cm²のエネルギーの紫外線を照射した。照射後直ちに、硬化物表面同士を貼り合わせ、1 kg荷重で5分間硬化物に負荷をかけた後、室温23℃、相対湿度50%雰囲気下で6時間以上状態調節した。状態調節の後、貼り合わせた硬化物を2cm幅で切断し、これを試験片とした。表面貼り付き性として、23℃におけるTピール強度を測定した。引張り速度は500mm/minであり、1cm幅に対する強度(g/cm)を算出した。

【0058】3.液保存安定性の測定

液状硬化性樹脂組成物の液状保存安定性は、60℃下に30日放置した後、樹脂液をガラス板上に滴下し、液表面の分離物を目視で観察した。評価結果を表1に示す。

[0059]

【表1】

50

	(2) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1	実施例1	與斯例1 奧施例2 実加	実施例3	更施例4	実施例5	比較例1	比较初2	LEXM3	12004
477(4)		63.9	64.5				63.9	64.5		50.0
スカーリ				62.9	62.9	54.9			62.9	
4(つ)	SA-1	0.1		2.0						
147114	C 1 42		0.5		0.1	2.0				
(c)<\d	20 2 20 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11	9.0	6.0	4.0	5.0	5.5	7.0	9.0	0.9	0.0
14.21 (3)	パールしい。八国の江中の院で、ジェーン・バールラグリート(自今年間官館で、ルチノー)	20.0	20.0	10.0	10.0	16.5	20.0	20.0	10.0	10.0
	ラウリルアクリレート(軍合性単官能とニルモ/マー)			10.0	10.0				10.0	
	共3(尺分水来原子、R3が数据数2071/4544、m=4、					18.0				
	R*がp-/ニルフェニル基〉で表される化合物									17
	(毎合件単官館にニルモ/マー)								1	
	デュルビロキシュチル)AIIシカロデカンジアクリレート(重合性多質能ビニルモノマー)	0.9	0.9	5.0	5.0		9 .0	6.0	5.0	31.0
	で((***********************************		81/19	83/17	83/17	100/0	82/18	82/18	84/16	34/86
北田村	対しに生むないものない。 くれっこう しゅうじょう こうしんしんしんしん はんしょしんしん	30	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
と変が形を	75多名の「ここれが、7~1~1~1~1~1~1~1~1~1~1~1~1~1~1~1~1~1~1~1	0.		0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	
女司大尺八字	りつってーセースセング・歩(184/1812)	-	1.2	9.0	9.0	0.3	4.1	1.2	9.0	31
ĸ	(8/6)性税 (8/6)	4	S	35	29	43	72	52	06	2
	(C) (P) (C) (C) (C) (C) (C) (C) (C) (C) (C) (C	0	0	0	0	0	0	×	0	0
	1)O:合格、x:液表面に分離物あり									

[0060]

【発明の効果】本発明の液状硬化性樹脂組成物は、液保 存安定製が良好で、かつ硬化物が低いヤング率を有する にも関わらず、表面貼り付き性に優れており、低いヤン グ率が求められる表層材に有効である。以下に本発明の 好ましい態様を列挙する。

18

1) (3) 成分が、分子中に1つの重合性ビニル基を有 する重合性単官能ビニルモノマーと、分子中に複数の重 合性ビニル基を有する重合性多官能ビニルモノマーから 10 なり、重合性単官能ビニルモノマー/重合性多官能ビニ ルモノマーの重量比が65~100/35~0である液 状硬化性樹脂組成物。

2) 少なくとも2つのウレタン結合と少なくとも1つの (メタ) アクリロイル基を含有する有機基を一方の末端 に有し、他方の末端が非反応性有機基で封鎖された数平 均分子量が800~15,000のポリジメチルシロキ サン化合物を含有する液状硬化性樹脂組成物。

3) 上記ポリジメチルシロキサン化合物が、片末端に水 酸基を有するシリコーン化合物、ポリイソシアネート化 20 合物および水酸基含有(メタ)アクリレートの反応によ って形成されたものである液状硬化性樹脂組成物。

4) 本発明の液状硬化性樹脂組成物を硬化してなる光フ アイバ用被覆。

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 小宮 全 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 (72)発明者 宇加地 孝志 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内